

Original document

GRAPHITE PARTICLE, METHOD FOR PRODUCING THE SAME, NEGATIVE ELECTRODE FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY AND LITHIUM SECONDARY BATTERY

Publication number: JP2001089118

Publication date: 2001-04-03

Inventor: ISHII YOSHITO; NISHIDA TATSUYA; MURAYAMA SATOSHI; TAKEI KOICHI; FUJITA ATSUSHI; YAMADA KAZUO

Applicant: HITACHI CHEMICAL CO LTD

Classification:

- international: *C01B31/04; H01M4/02; H01M10/40; C01B31/00; H01M4/02; H01M10/36; (IPC1-7): C01B31/04; H01M4/02; H01M10/40*

- european:

Application number: JP19990261390 19990916

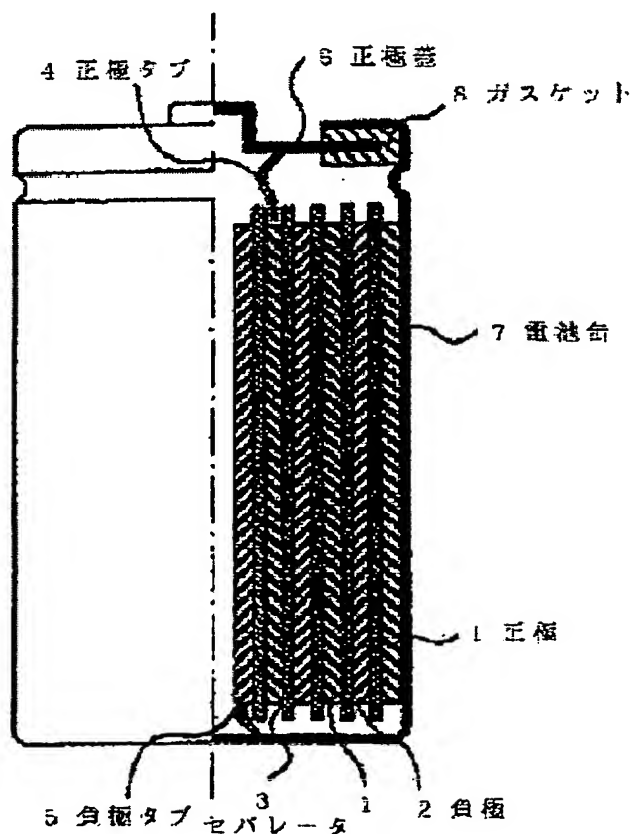
Priority number(s): JP19990261390 19990916

View INPADOC patent family

Report a data error here

Abstract of JP2001089118

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a lithium secondary battery suitably useful for a portable instrument, an electric vehicle, power storage, etc., having a high capacity, excellent cycle characteristics, quick charge and discharge characteristics and safety, a negative electrode for obtaining the lithium secondary battery, a graphite particle and to provide a method for producing the graphite particle. **SOLUTION:** This graphite particle has 0.3-2.0 m²/g specific surface area, 1.1-5 aspect ratio, ≥ 0.5 g/cm² bulk density and a shape obtained by aggregating or bonding plural flat particles flat particles. This method for producing the graphite particle comprises a process for formulating a graphitizable aggregate or graphite with a graphitizable binder, a process for baking the mixture obtained by the process at 500-2,500 deg.C, a process for grinding the baked material obtained by the process into 10-100 μ m average particle diameter and a process for graphitizing the ground material at $\geq 2,500$ deg.C. This lithium secondary battery has a negative electrode containing the graphite particle obtained by the producing method



BEST AVAILABLE COPY

THIS PAGE BLANK (USPTO)

and a lithium compound-containing positive electrode.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-89118

(P2001-89118A)

(43) 公開日 平成13年4月3日(2001.4.3)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード(参考)
C 01 B 31/04	1 0 1	C 01 B 31/04	1 0 1 B 4 G 0 4 6
H 01 M 4/02		H 01 M 4/02	C 5 H 0 0 3
4/58		4/58	5 H 0 1 4
10/40		10/40	Z 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平11-261390

(22) 出願日 平成11年9月16日(1999.9.16)

(71) 出願人 000004455

日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72) 発明者 石井 義人

茨城県日立市鮎川町三丁目3番1号 日立

化成工業株式会社山崎事業所内

(72) 発明者 西田 達也

茨城県日立市鮎川町三丁目3番1号 日立

化成工業株式会社山崎事業所内

(74) 代理人 100071559

弁理士 若林 邦彦

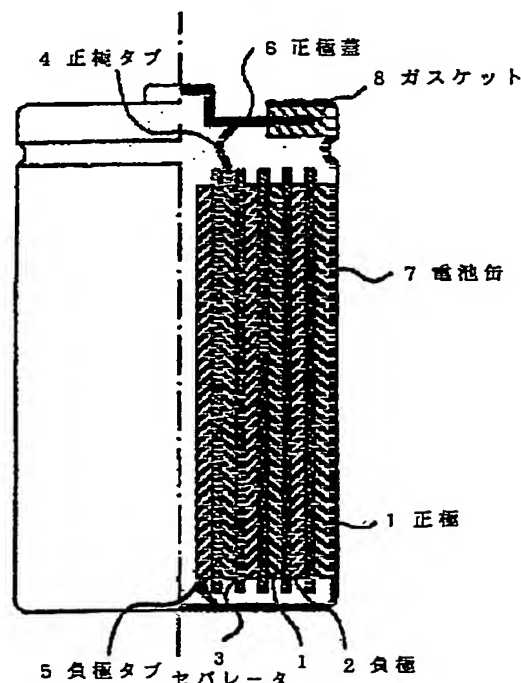
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 黒鉛粒子、その製造法、リチウム二次電池用負極及びリチウム二次電池

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 ポータブル機器、電気自動車、電力貯蔵等に用いるのに好適な、高容量でかつサイクル特性、急速充放電特性、安全性にすぐれたリチウム二次電池とそれを得るための負極、黒鉛粒子及びその製法を提供する。

【解決手段】 比表面積が0.3～2.0m²/g、アスペクト比が1.1～5、かさ密度が0.5g/cm³以上であり、偏平状の粒子を複数集合又は結合してなる形状を有する黒鉛粒子、黒鉛化可能な骨材又は黒鉛と黒鉛化可能なバインダを混合する工程、前記工程で得られた混合物を500～2000℃で焼成、前記工程で得られた焼成物を平均粒径10～100μmに粉砕、前記工程で得られた粉砕物を2500℃以上で黒鉛化する工程を含む黒鉛粒子の製造法、前記の製造法で製造した黒鉛粒子を含むリチウム二次電池用負極と、リチウム化合物を含む正極を有するリチウム二次電池。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 比表面積が $0.3 \sim 2.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 、アスペクト比が $1.1 \sim 5$ 、かさ密度が $0.5 \text{ g}/\text{cm}^3$ 以上であり、扁平状の粒子を複数集合又は結合してなる形状を有してなる黒鉛粒子。

【請求項2】 結晶の層間距離 $d(002)$ が 3.38 \AA 以下、C軸方向の結晶子サイズ $L_c(002)$ が 500 \AA 以上、平均粒径が $10 \sim 100 \mu\text{m}$ であって請求項1記載の黒鉛粒子。

【請求項3】 黒鉛化可能な骨材又は黒鉛と黒鉛化可能なバインダを混合する工程、前記工程で得られた混合物を $500 \sim 2000^\circ\text{C}$ で焼成する工程、前記工程で得られた焼成物を平均粒径 $10 \sim 100 \mu\text{m}$ に粉砕する工程、前記工程で得られた粉砕物を 2500°C 以上で黒鉛化する工程を含んでなる黒鉛粒子の製造法。

【請求項4】 黒鉛化可能な骨材が、平均粒径が $1 \sim 80 \mu\text{m}$ のコークス粉末である請求項3記載の黒鉛粒子の製造法。

【請求項5】 請求項1若しくは2記載の黒鉛粒子又は請求項3若しくは4記載の製造法で製造した黒鉛粒子を含有してなるリチウム二次電池用負極。

【請求項6】 請求項5記載のリチウム二次電池用負極と、リチウム化合物を含む正極を有してなるリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、黒鉛粒子、その製造法、前記黒鉛粒子を使用したリチウム二次電池用負極及び前記負極を使用したリチウム二次電池に関する。さらに詳しくは、ポータブル機器、電気自動車、電力貯蔵等に用いるのに好適な、高容量でかつサイクル特性、急速充放電特性、安全性に優れたリチウム二次電池とそれを得るための負極、黒鉛粒子及びその製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来のリチウム二次電池の負極材には、例えば天然黒鉛粒子、コークスを黒鉛化した人造黒鉛粒子、有機系高分子材料、ピッチ等を黒鉛化した人造黒鉛粒子、これらを粉砕した黒鉛粒子などがある。これらの黒鉛粒子は有機系結着剤及び有機溶剤と混合して黒鉛ペーストとし、この黒鉛ペーストを銅箔の表面に塗布し、溶剤を乾燥して、リチウム二次電池用負極として使用されている。例えば、特公昭62-23433号公報に示されるように、負極に黒鉛を使用することでリチウムのデンドライトによる内容短絡の問題を解消し、サイクル特性の改良を図っている。

【0003】しかしながら、黒鉛結晶が発達している天然黒鉛は、C軸方向の結晶の層間の結合力が、結晶の面方向の結合に比べて弱いいため、粉砕により黒鉛層間の結合が切れ、アスペクト比が大きいいわゆる鱗状の黒鉛粒子となる。鱗状黒鉛は、アスペクト比が大きいために、

バインダと混練して集電体に塗布して電極を作製したときに、鱗状黒鉛粒子が集電体の面方向に配向し、その結果、充放電容量や急速充放電特性が低下しやすいばかりでなく、黒鉛結晶へのリチウムの吸蔵・放出の繰り返しによって発生するC軸方向の膨張・収縮により電極内部の破壊が生じ、サイクル特性が低下する問題がある。更にはアスペクト比が大きい黒鉛は比表面積も大きくなりやすく、作製するリチウム二次電池の第一サイクル目の不可逆容量が大きくエネルギー密度が小さく、また安全性が低下する問題がある。そこで、高容量で、サイクル特性、急速充放電特性が向上できるリチウム二次電池が作製できる負極用炭素材料が要求されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、高容量で、サイクル特性、急速充放電特性、安全性に優れたリチウム二次電池の負極材料に好適な黒鉛粒子を提供するものである。また本発明は、高容量で、サイクル特性、急速充放電特性、安全性に優れたリチウム二次電池の負極材料に好適な黒鉛粒子の製造方法を提供するものである。また本発明は、高容量で、サイクル特性、急速充放電特性、安全性に優れたリチウム二次電池用負極を提供するものである。さらに本発明は、高容量で、サイクル特性、急速充放電特性、安全性に優れたリチウム二次電池を提供するものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、比表面積が $0.3 \sim 2.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 、アスペクト比が $1.1 \sim 5$ 、かさ密度が $0.5 \text{ g}/\text{cm}^3$ 以上であり、扁平状の粒子を複数集合又は結合してなる形状を有してなる黒鉛粒子に関する。また本発明は、結晶の層間距離 $d(002)$ が 3.38 \AA 以下、C軸方向の結晶子サイズ $L_c(002)$ が 500 \AA 以上、平均粒径が $10 \sim 100 \mu\text{m}$ である前記黒鉛粒子に関する。

【0006】また本発明は、黒鉛化可能な骨材又は黒鉛と黒鉛化可能なバインダを混合する工程、前記工程で得られた混合物を $500 \sim 2000^\circ\text{C}$ で焼成する工程、前記工程で得られた焼成物を平均粒径 $10 \sim 100 \mu\text{m}$ に粉砕する工程、前記工程で得られた粉砕物を 2500°C 以上で黒鉛化する工程を含んでなる黒鉛粒子の製造法に関する。また本発明は、前記黒鉛化可能な骨材が、平均粒径が $1 \sim 80 \mu\text{m}$ のコークス粉末である黒鉛粒子の製造法に関する。

【0007】また本発明は、前記黒鉛粒子又は前記製造法で製造した黒鉛粒子を含有してなるリチウム二次電池用負極に関する。さらに本発明は、前記リチウム二次電池用負極と、リチウム化合物を含む正極を有してなるリチウム二次電池に関する。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明になる黒鉛粒子は、比表面積が $0.3 \sim 2.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 、アスペクト比が $1.1 \sim 5$ 、

かさ密度が 0.5g/cm^3 以上であり、偏平状の粒子を複数集合又は結合してなる形状を有してなることが必要であり、さらに、結晶の層間距離 $d(002)$ が 3.38\AA 以下、C軸方向の結晶子サイズ $L_c(002)$ が 500\AA 以上、平均粒径が $10\sim 100\mu\text{m}$ である黒鉛粒子であることが好ましい。

【0009】このような黒鉛粒子を負極に使用すると、高容量で、急速充放電特性、サイクル特性、安全性に優れたリチウム二次電池を作製することが可能となる。ここで結晶の層間距離 $d(002)$ は黒鉛粒子の広角X線回折の測定から算出される値は、 3.38\AA 以下であることが好ましく、 $3.35\sim 3.37$ の範囲であればより好ましく、 $3.35\sim 3.36\text{\AA}$ の範囲であればさらに好ましい。この値が 3.38\AA を超えると放電容量が小さくなり、作製するリチウム二次電池の充放電容量が小さくなる傾向にある。

【0010】また、C軸方向の結晶子サイズ $L_c(002)$ も広角X線回折の測定から算出される値で、 500\AA 以上であることが好ましく、 700\AA 以上であればより好ましく、 1000\AA 以上であればさらに好ましい。この値が 500\AA 未満になると放電容量が小さくなり、得られるリチウム二次電池の充放電容量が小さくなる傾向にある。

【0011】黒鉛粒子の比表面積は、 $0.3\sim 2.0\text{m}^2/\text{g}$ の範囲であることが必要とされ、 $0.4\sim 1.5\text{m}^2/\text{g}$ の範囲であれば好ましく、 $0.4\sim 1.0\text{m}^2/\text{g}$ の範囲であればより好ましい。黒鉛粒子の比表面積が $2.0\text{m}^2/\text{g}$ を超えると得られるリチウム二次電池の第一サイクル目の不可逆容量が大きくなり、その結果エネルギー密度が小さく、さらに安全性が低下する。また、黒鉛粒子の比表面積が $0.3\text{m}^2/\text{g}$ 未満では、得られるリチウム二次電池のサイクル特性が低下する問題がある。比表面積の測定は、BET法（窒素ガス吸着法）などの既知の方法をとることができる。

【0012】黒鉛粒子のアスペクト比は $1.1\sim 5$ の範囲であることが必要とされ、 $1.1\sim 3$ の範囲であれば好ましく、 $1.3\sim 3$ の範囲であればより好ましく、 $1.3\sim 2$ の範囲であればさらに好ましい。黒鉛粒子のアスペクト比が 1.1 未満では、粒子間の接触面積が減ることにより、導電性が低下する傾向にある。一方、アスペクトが 5 より大きくなると、急速充放電特性が低下し易くなる傾向がある。なお、アスペクト比は、黒鉛粒子の長軸方向の長さを A 、短軸方向の長さを B としたとき、 A/B で表される。本発明におけるアスペクト比は、顕微鏡で黒鉛粒子を拡大し、任意に 10 個の粒子を選択し、 A/B を測定し、その平均値をとったものである。

【0013】また、黒鉛粒子のかさ密度は 0.5g/cm^3 以上であることが必要とされ、 0.7g/cm^3 以上であれば好ましく、 0.9g/cm^3 以上であればより好ましく、

1.1g/cm^3 以上であればさらに好ましい。上限は特にはないが、通常黒鉛の真密度である 2.2g/cm^3 以下とされる。黒鉛粒子のかさ密度が 0.5g/cm^3 未満であると負極を作製する際多くの結着剤が必要になり易く、その結果作製するリチウム二次電池のエネルギー密度が小さくなり、また、負極を作成する際に使用する結着剤の量を増量しないときは、集電体と黒鉛粒子の密着力が低下し、その結果サイクル特性が低下する。かさ密度の測定は、容量 100cm^3 のメスシリンダーを斜めにし、これに試料粉末 100cm^3 をさじを用いて徐々に投入し、メスシリンダーに栓をした後、メスシリンダーを 5cm の高さから 50 回落下させた後の試料粉末の重量及び容積から算出することができる。

【0014】黒鉛粒子の平均粒径は、 $10\sim 100\mu\text{m}$ の範囲であることが好ましく、 $10\sim 80\mu\text{m}$ の範囲であればより好ましく、 $10\sim 50\mu\text{m}$ の範囲であればさらに好ましい。本発明における平均粒径は、レーザー回折式粒度分布計により測定することができ、その 50% 累積粒径を平均粒径と定義する。平均粒径が $10\mu\text{m}$ 未満では、負極を作製する際多くの結着剤が必要になり易く、その結果作製するリチウム二次電池のエネルギー密度が小さくなり、また、負極を作成する際に使用する結着剤の量を増量しないときは、集電体と黒鉛粒子の密着力が低下し、その結果サイクル特性が低下する傾向にある。一方、 $100\mu\text{m}$ を超えると作成する電極の表面に凹凸ができやすく、その結果、正極と負極が短絡しやすくなる問題がある。

【0015】本発明になる黒鉛粒子の構造は、偏平状の粒子を複数集合又は結合してなる黒鉛粒子であることが必要である。本発明において、偏平状の粒子とは、長軸と短軸を有する形状の粒子のことであり、完全な球状でないものをいう。例えば鱗状、鱗片状、一部の塊状等の形状のものがこれに含まれる。この黒鉛粒子において偏平状の粒子は集合又は結合しているが、結合とは互いの粒子が、タール、ピッチ等のバインダーを炭素化した炭素（黒鉛を含む）を介して、化学的に結合している状態をいい、集合とは互いの粒子が化学的に結合していないが、その形状に起因して、その集合体としての形状を保っている状態をいう。機械的な強度の面から、結合しているものが好ましい。

【0016】また黒鉛粒子の偏平状の粒子の集合又は結合の状態としては、偏平状の粒子の配向面が非平行となるように集合又は結合している黒鉛粒子を含むことが好ましい。ここで、偏平状の粒子の配向面が非平行とは、それぞれの粒子の形状において有する偏平した面、換言すれば最も平らに近い面を配向面として、複数の偏平状の粒子がそれぞれの配向面を一定の方向にそろえることなく集合している状態をいう。黒鉛粒子の構造を上記のようにすることで、作製するリチウム二次電池の急速充放電特性及びサイクル特性をより向上させることが可能と

なる。

【0017】本発明の黒鉛粒子において、前記のような特性を満たすものが得られれば、その製造法に特に制限はない。次のような製造法により得られる黒鉛粒子は、本発明の効果を奏することができる。少なくとも黒鉛化可能な骨材又は黒鉛と黒鉛化可能なバインダを混合する工程、前記工程で得られた混合物を500～1200℃で焼成する工程、前記工程で得られた焼成物を平均粒径10～100 μ mに粉碎する工程、前記工程で得られた粉碎物を2500℃以上で黒鉛化する工程を有すること。

【0018】本発明の製造法において、黒鉛化可能な骨材又は黒鉛と、黒鉛化可能なバインダとを、混合することで、アスペクト比を小さくすることができ、かつ扁平状の粒子を複数集合又は結合させた黒鉛粒子を作製することが可能となる。その結果作製するリチウム二次電池の急速充放電特性及びサイクル特性を向上させることができる。

【0019】黒鉛化可能な骨材としては、例えばコークス粉末、樹脂炭化物粉等が挙げられ、充放電容量及び急速充放電特性の点で、コークス粉末が好ましく、ニードルコークス粉末であればより好ましい。また、骨材は、充放電容量及び急速充放電特性の点で、平均粒径が1～80 μ mの粉末が好ましく、1～60 μ mであればより好ましく、5～40 μ mであればさらに好ましい。

【0020】黒鉛化可能なバインダとしては、ビッチ、タールの他、熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂等の有機系材料があげられる。黒鉛化可能なバインダの添加量としては、使用するバインダの残炭率及び結着力によって異なるが、例えば、前記黒鉛化可能な骨材又は黒鉛100重量部に対して10～100重量部が好ましく、10～70重量部であればより好ましく、10～50重量部であればさらに好ましい。

【0021】また、黒鉛化可能な骨材と黒鉛化可能なバインダを混合する際に、黒鉛化触媒を添加してもよい。黒鉛化触媒を添加することで得られる黒鉛粒子の結晶が発達しやすくなり得られるリチウム二次電池の放電容量を向上させることができる。黒鉛化触媒としては、Ti、Si、Fe、Ni、B等の金属又はこれらの金属の酸化物若しくは炭化物が好ましい。黒鉛化触媒は、骨材とバインダを混合する際に添加し、同時に混合することが好ましい。黒鉛化触媒を添加する場合、その量は、全成分の配合量に対して10重量%以下が好ましく、5重量%以下であればより好ましい。黒鉛化触媒の添加量が増え、放電容量が増加させることができる反面、比表面積が大きくなりかつかさ密度が低下する問題がある。

【0022】混合する温度は、黒鉛化可能なバインダが軟化溶解する温度であることが好ましく、その温度は使用する材料によって異なるが、50～350℃の範囲が好ましい。また、黒鉛化可能なバインダを溶剤等によっ

て、溶液にする場合には常温で混合してもよい。

【0023】次いで黒鉛化可能な骨材と黒鉛化可能なバインダを混合した混合物は、500～2000℃で焼成し、さらに得られる焼成物を粉碎し、平均粒径を10～100 μ mに調整し、さらに得られる粉碎物を2500℃以上の温度で黒鉛化することができる。粉碎前の焼成温度は500℃～1500℃が好ましく、700～1500℃であればより好ましい。粉碎前の焼成温度が2000℃を超えると、得られる黒鉛粒子のかさ密度が低く、かつ比表面積が大きく、かつアスペクト比が大きくなり、良好な特性が得られない問題がある。また粉碎前の焼成温度が500℃未満では、添加した黒鉛化可能なバインダの炭素化が不十分となりやすく、その結果、粉碎・黒鉛化後に粒子同士が結合してしまう問題がある。

【0024】粉碎の方法としては、特に制限はなく、例えば、ジェットミル、ハンマーミル、ピンミル等の衝撃粉碎方式をとることができる。本発明では、黒鉛化前に粉碎し粒度を調整し、黒鉛化後には粉碎を行わない方が、比表面積、かさ密度、アスペクト比の点で好ましい。粉碎粒子の平均粒径は、10～100 μ mの範囲であることが好ましく、10～80 μ mの範囲であればより好ましく、10～50 μ mの範囲であればさらに好ましい。その理由は、前述の通りである。

【0025】黒鉛化の方法は特に制限はないが、例えば、自己揮発性ガス雰囲気、窒素雰囲気、アルゴン雰囲気、真空中等で2500℃以上の温度で行うことが得られる黒鉛粒子の結晶性及び放電容量の点で好ましい。黒鉛化温度は、2700℃以上であればより好ましく、2900℃以上であればさらに好ましく、3000℃以上であれば特に好ましい。黒鉛化温度の上限としては3200℃以下であることが好ましい。

【0026】以上の如く作製した黒鉛粒子は、負極に使用することで、高容量で、サイクル特性、急速充放電特性、安全性に優れたリチウム二次電池を作製することができる。本発明になる黒鉛粒子を負極にするには、有機系結着剤及び溶剤と混練して、ペースト状にし、シート状、ベレット状等の形状に成形される。有機系結着剤としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンプロピレンターポリマー、ブタジエンゴム、スチレンブタジエンゴム、ブチルゴム、イオン伝導率の大きな高分子化合物等が使用できる。

【0027】前記イオン伝導率の大きな高分子化合物としては、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレンオキサイド、ポリエピクロルヒドリン、ポリファスファゼン、ポリアクリロニトリル等が使用できる。黒鉛粒子と有機系結着剤との混合比率は、黒鉛粒子100重量部に対して、有機系結着剤を1～20重量部用いることが好ましい。

【0028】溶剤としては、特に制限はなく、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルホルムアミド、イソプロ

パノール等があげられる。溶剤の量も特に制限はなく、黒鉛粒子は、有機系結着剤及び溶剤と混練し、粘度を調整した後、集電体に塗布し、該集電体と一体化して負極とされる。集電体としては、例えばニッケル、銅等の箔、メッシュなどの金属集電体を使用できる。なお一体化は、例えばロール、プレス等の成形法で行うことができ、またこれらを組み合わせて一体化してもよい。

【0029】このようにして得られた負極は、リチウム化合物を含む正極とともに、本発明のリチウム二次電池に用いられる。リチウム二次電池は、例えば、正極と負極をセパレータを介して対向して配置し、かつ電解液を注入することにより得ることができ、これは従来の炭素材料を負極に使用したリチウム二次電池に比較して、高容量でサイクル特性、急速充放電特性に優れる。

【0030】本発明におけるリチウム二次電池の正極は、リチウム化合物を含むが、その材料に特に制限はなく、例えば LiNiO_2 、 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 等を単独又は混合して使用することができる。本発明におけるリチウム二次電池は、正極及び負極とともに、通常リチウム化合物を含む電解液を含む。電解液としては、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiSO_3CF_3 等のリチウム塩を、例えばエチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメトキシエタン、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、テトラヒドロフラン等の非水系溶剤に溶かしたいわゆる有機電解液や、固体若しくはゲル状のいわゆるポリマー電解質を使用することができる。

【0031】セパレータとしては、例えばポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンを主成分とした不織布、クロス、微孔フィルム又はそれらを組み合わせたものを使用することができる。なお、作製するリチウム二次電池の正極と負極が使用中も直接接触しない構造にした場合は、セパレータを使用しなくとも良い。

【0032】なお、図1に円筒型リチウム二次電池の一例の一部断面正面図を示す。図1に示す円筒型リチウム二次電池は、薄板状に加工された正極1と、同様に加工された負極2がポリエチレン製微孔膜等のセパレータ3を介して重ねあわせたものを捲回し、これを金属製の電池缶7に挿入し、密閉化されている。正極1は正極タブ4を介して正極蓋6に接合され、負極2は負極タブ5を介して電池底部へ接合されている。正極蓋6はガスケット8にて電池缶（正極缶）7へ固定されている。

【0033】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明する。

実施例1

平均粒径 $20\mu\text{m}$ のニードルコークス粉末100重量部と、ビッチ10重量部と、コールタール20重量部を 230°C で1時間混合した。次いで、この混合物を 1000°C で焼成した後、ピンミルで粉碎し、平均粒径が $38\mu\text{m}$ の粉末を作製した。この粉末をさらに 3000°C で

黒鉛化した後、目開き200メッシュの篩を通し、黒鉛粒子を得た。得られた黒鉛粒子のかさ密度、平均粒径、比表面積、 $d(002)$ 、 $L_c(002)$ 、アスペクト比を表1に示す。また、得られた黒鉛粒子を電子顕微鏡で観察した結果、扁平状の粒子が複数集合又は結合した塊状の構造をしていた。

【0034】次いで、得られた黒鉛粒子を使用してリチウム二次電池を作製した。図1に示した本発明のリチウム二次電池を以下のようにして作製した。正極活物質として LiCoO_2 88重量%を用いて、導電剤として平均粒径 $2\mu\text{m}$ の鱗片状黒鉛を7重量%、結着剤としてポリフッ化ビニリデン（PVDF）5重量%添加して、これにN-メチル-2-ピロリドンを加えて混合して正極合剤のペーストを調整した。

【0035】同様に負極活物質として、前記の方法で作製した黒鉛粒子に、結着剤としてPVDFを10重量%添加して、これにN-メチル-2-ピロリドンを加えて混合して負極合剤のペーストを調整した。正極合剤を厚み $25\mu\text{m}$ のアルミニウム箔の両面に塗付し、その後 120°C で1時間真空乾燥した後、ロールプレスによって電極を加圧成形し、さらに巾40mm長さ285mmの大きさに切り出して正極を作製した。但し、正極の両端の長さ10mmの部分は正極合剤が塗布されておらずアルミニウム箔が露出しており、この一方に正極タブを超音波接合によって圧着している。

【0036】一方、負極合剤は厚み $10\mu\text{m}$ の銅箔の両面に塗布し、その後 120°C で1時間真空乾燥した。真空乾燥後、ロールプレスによって電極を加圧成形し、さらに巾40mm長さ290mmの大きさに切り出して負極を作製した。正極と同様に、負極の両端の長さ10mmの部分は負極合剤が塗布されておらず銅箔が露出しており、この一方に負極タブを超音波接合によって圧着した。

【0037】セパレータは、厚み $25\mu\text{m}$ 巾44mmのポリエチレン製の微孔膜を用いた。正極、セパレータ、負極、セパレータの順で重ね合わせ、これを捲回して電極群とした。これを単三サイズの電池缶に挿入して、負極タブを缶底溶接し、正極蓋をかしめるための絞り部を設けた。体積比が1:2のエチレンカーボネートとジメチルカーボネートの混合溶媒に六フッ化リン酸リチウムを1モル/リットル溶解させた電解液を電池缶に注入した後、正極タブを正極蓋に溶接した後、正極蓋をかしめ付けて電池を作製した。

【0038】この電池を用いて、充放電特性を評価した。作製したリチウム二次電池の充電条件は、電流300mAで電池電圧4.2Vまで定電流で充電した後、電池電圧4.2Vで電流が30mAになるまで定電圧充電した。電流300mAで電池電圧が2.8Vになるまで定電流放電した時の放電容量を表2に示す。また、電流300mAの時の放電容量に対し、電流900mAで電池電圧が2.8Vになるまで定電流放電した時の放電容量維持率

を表2に示す。また、電流300mAで電池電圧4.2Vまで定電流で充電した後、電池電圧4.2Vで電流が30mAになるまで定電圧充電し、電流300mAで電池電圧が2.8Vになるまで定電流放電するサイクルを100回及び200回繰り返した時の放電容量維持率を表2に示す。また電流300mAで電池電圧4.2Vまで定電流で充電した後電池電圧4.2Vで電流が30mAになるまで定電圧充電し、電池を直径3mmの釘を差し、電池の状態を観察し、安全性の評価をした。その結果を表2に示す。

【0039】比較例1

平均粒径35 μ mのニードルコックス粉末を3000℃で黒鉛化して、黒鉛粒子を得た。実施例1と同様にリチウム二次電池を作製し、充放電特性を評価した。得られた黒鉛粒子のかさ密度、平均粒径、比表面積、d(002)、Lc(002)、アスペクト比を表1に示す。また、得られた黒鉛粒子を電子顕微鏡で観察した結果、鱗状の粒子形状をしていた。また実施例1と同様の方法で評価した充放電特性評価結果を表2に示す。

【0040】比較例2

メソフェーズピッチを平均粒径32 μ mに粉碎した後、300℃で酸化処理をした後、1000℃で焼成した。

次いで、この粉末を3000℃で黒鉛化した後、目開き200メッシュの篩いを通し、黒鉛粒子を得た。得られた黒鉛粒子のかさ密度、平均粒径、比表面積、d(002)、Lc(002)、アスペクト比を表1に示す。また、得られた黒鉛粒子を電子顕微鏡で観察した結果、塊状の粒子形状をしていた。また実施例1と同様の方法で評価した充放電特性評価結果を表2に示す。

【0041】比較例3

平均粒径20 μ mのニードルコックス粉末100重量部と、ピッチ10重量部と、コールタール20重量部を230℃で1時間混合した。次いで、この混合物を粉碎、成形して得た成形体を1000℃で焼成した後、さらに3000℃で黒鉛化した。得られた黒鉛成形体を粉碎し、目開き200メッシュの篩いを通し、黒鉛粒子を得た。得られた黒鉛粒子のかさ密度、平均粒径、比表面積、d(002)、Lc(002)、アスペクト比を表1に示す。また、得られた黒鉛粒子を電子顕微鏡で観察した結果、扁平状の粒子が複数集合又は結合した塊状の構造をしていた。

【0042】

【表1】

表 1

	実施例1	比較例1	比較例2	比較例3
平均粒径 (μ m)	36	35	30	33
比表面積 (m^2/g)	0.5	1.1	0.2	4.3
かさ密度 (g/cm^3)	1.18	0.71	1.36	0.81
d(002) (Å)	3.363	3.359	3.364	3.362
Lc(002) (Å)	795	>1000	817	730
アスペクト比	1.5	12.3	1.2	3.2

【0043】

【表2】

表 2

	実施例1	比較例1	比較例2	比較例3
放電容量 (mAh) (放電電流300mA時)	629	610	635	550
放電容量維持率 (%) (放電電流300mA時)	93.1	77.3	90.1	88.2
100サイクル目 放電容量維持率 (%)	92.1	77.6	60.2	89.5
200サイクル目 放電容量維持率 (%)	89.3	48.2	22.5	84.6
安全性 (釘さし)	発火無し	発火無し	発火無し	発火

【0044】表2に示されるように、本発明の黒鉛粒子は、高容量で、サイクル特性、急速充放電特性、安全性に優れたリチウム二次電池として好適であることが示された。

【0045】

【発明の効果】本発明の黒鉛粒子は、高容量で、サイク

ル特性、急速充放電特性、安全性に優れたリチウム二次電池に好適なものである。また、本発明の製造法で作製した黒鉛粒子は、高容量で、サイクル特性、急速充放電特性安全性に優れたリチウム二次電池に好適なものである。本発明のリチウム二次電池及びその負極は、高容量で、サイクル特性、急速充放電特性、安全性に優れる。

【図面の簡単な説明】

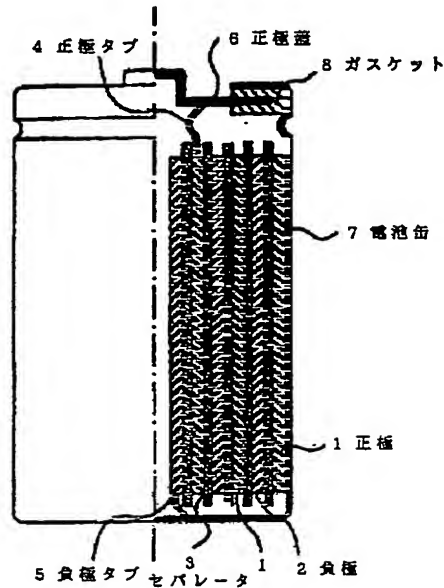
【図1】本発明のリチウム二次電池の一例を示す概略図である。

【符号の説明】

- 1 正極
2 負極

- 3 セパレータ
4 正極タブ
5 負極タブ
6 正極蓋
7 電池缶
8 ガasket

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 村山 聡
茨城県日立市鮎川町三丁目3番1号 日立
化成工業株式会社山崎事業所内

(72)発明者 武井 康一
茨城県日立市鮎川町三丁目3番1号 日立
化成工業株式会社山崎事業所内

(72)発明者 藤田 淳
茨城県日立市鮎川町三丁目3番1号 日立
化成工業株式会社山崎事業所内

(72)発明者 山田 和夫
東京都港区芝浦四丁目9番25号 日立化成
工業株式会社内

Fターム(参考) 4G046 EA01 EA05 EB02 EC00 EC02
EC06
5H003 AA02 AA04 AA10 BA01 BA03
BB01 BC01 BC06 BD00 BD01
BD02 BD03 BD05
5H014 AA01 BB01 BB06 EE08 HH00
HH01 HH06 HH08
5H029 AJ03 AJ05 AJ12 AK03 AL06
AL07 AM03 AM04 AM05 AM07
BJ02 BJ14 CJ02 CJ08 CJ28
HJ01 HJ04 HJ05 HJ07 HJ08
HJ13 HJ14

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)